

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2005 年10 月20 日 (20.10.2005)

PCT

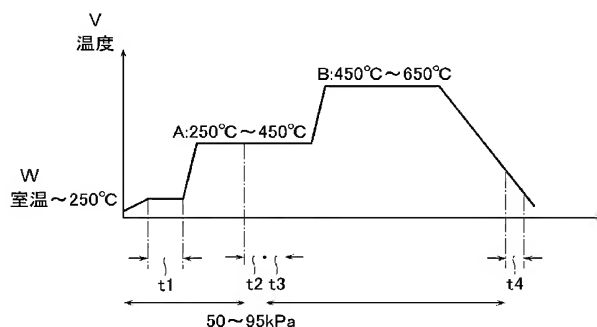
(10) 国際公開番号  
WO 2005/098968 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 31/04, 21/363 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006944 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 久米 智之 (KUME, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒3213395 栃木県芳賀郡芳賀町芳賀台 6-1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Tochigi (JP). 小丸 貴史 (KOMARU, Takashi) [JP/JP]; 〒3213395 栃木県芳賀郡芳賀町芳賀台 6-1 ホンダエンジニアリング株式会社内 Tochigi (JP).  
(22) 国際出願日: 2005 年4 月8 日 (08.04.2005)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 北村 欣一, 外 (KITAMURA, Kinichi et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 2 丁目 1 6 番 1 号 ニュー新橋ビル 7 0 3 Tokyo (JP).  
(30) 優先権データ: 特願2004-115489 2004 年4 月9 日 (09.04.2004) JP  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山二丁目 1 番 1 Tokyo (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[ 続葉有 ]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING CHALCOPYRITE BASE LIGHT ABSORBING LAYER FOR THIN-FILM SOLAR CELL

(54) 発明の名称: カルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法

V... TEMP.  
W... ROOM TEMP. TO 250°C

(57) Abstract: A process for producing a light absorbing layer for thin-film solar cell that possesses a film structure having a constituent component of chalcopyrite compound ( $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ ) uniformly distributed therein. There is provided a process for producing a light absorbing layer, comprising (1) the precursor forming step of superimposing on an Mo electrode layer, adjacent to the electrode layer, an In metal layer and a Cu-Ga alloy layer according to sputtering technique; (2) the first selenization step of while accommodating precursor-provided substrate (1) in an airtight space, introducing hydrogen selenide gas in the airtight space conditioned so as to range from room temperature to 250°C; (3) the second selenization step of additionally introducing hydrogen selenide gas in the airtight space heated so as to range from 250° to 450°C; (4) the third selenization step of while causing the hydrogen selenide gas having been introduced up to the second selenization step to remain, heating the interior of the airtight space so as to range from 450° to 650°C and within this range of temperature, performing heat treatment of the substrate; and (5) the cooling step of cooling the substrate after the heat treatment.

(57) 要約: カルコパイライト系化合物 ( $\text{Cu}(\text{In}+\text{Ga})\text{Se}_2$ ) の構成成分が、内部に均一に分布する膜構造を備えた薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法を提供する。本発明の光吸収層の製造方法は、(1)Mo電極層上に、この電極層に隣接するIn金属層とCu-Ga合金層とをスパッタリング法により積層するプリカーサ形成工程と、(2)プリカーサが形成された基板1を気密空間に収

[ 続葉有 ]

WO 2005/098968 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

容した状態で、室温～250℃の温度範囲とした気密空間内にセレン化水素ガスを導入する第1セレン化工程と、(3)250℃～450℃の温度範囲に昇温した気密空間内にセレン化水素ガスを追加導入する第2セレン化工程と、(4)第2セレン化工程までの導入セレン化水素ガスを残留させた状態で、気密空間内を450℃～650℃の温度範囲に昇温し、この温度範囲条件下で前記基板の熱処理を行う第3セレン化工程と、(5)熱処理後の基板を冷却する冷却工程とからなる。

## 明 細 書

### カルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、光吸収層がカルコパイライト系化合物層からなるカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] シリコン太陽電池、薄膜太陽電池、化合物太陽電池などの種類に大別される各種太陽電池のうち、薄膜型のものは薄膜技術を応用した光デバイスとして製造プロセスが簡易かつ低エネルギーで済むという利点から商品化開発が進んでいる。カルコパイライト型薄膜太陽電池は、薄膜型に属し、カルコパイライト系化合物 ( $\text{Cu}(\text{In} + \text{Ga})\text{Se}_2$ :CIGS) からなるCIGS層をp型の光吸収層として備える。このような化合物で形成される光吸収層により、特に、ソーダライムガラス等のアルカリ金属含有ガラス基板と組み合わせて用いたとき、太陽電池は高い光電変換効率が得られることが知られている。また、不純物の混入や欠陥格子に起因する光劣化(経年変化)現象の大幅な低減に基づく高い信頼性、長波長帯域を含む広い光吸収波長領域において得られる光感度特性、高い水準の光吸収係数などの他にも、優れた耐放射線特性を備えており、量産実用化を目的とした研究開発が進展している。

[0003] 光吸収層としてCIGS層を備えた一般的な薄膜太陽電池の層構造を図1に示す。この太陽電池は、ソーダライムガラス(SLG)基板1上に、Mo金属層からなる正極たる裏面電極層2と、SLG基板1に由来するNaムラを防止するためのNaディップ層3と、上記CIGS光吸収層4と、n型のバッファ層5と、最外層の負極たる透明電極層6とを備えた多層積層構造7で構成される。

[0004] このような太陽電池の上部受光部から太陽光などの照射光が入射すると、多層積層構造7のp-n接合付近では、バンドギャップ以上のエネルギーを有する照射光によって励起され、一对の電子及び正孔が生成する。励起された電子と正孔は拡散によりp-n接合部に達し、接合の内部電界により、電子がn領域に、正孔がp領域に集合して分離される。この結果、n領域が負に帯電し、p領域が正に帯電して、各領域に

設けた電極8、9間に電位差が生じる。この電位差を起電力として、各電極間を導線で結線したときに光電流が得られ、これが太陽電池の原理である。

[0005] 図2は、図1に示す多層積層構造7を有するカルコパイライト型薄膜太陽電池の製造工程を示す工程図である。

[0006] 上記太陽電池を作製するに際しては、まず、SLGなどの清浄なガラス基板に対して、金属Moターゲットを用いたスパッタリング法により、Mo電極層の成膜を行う(Mo電極層成膜工程:図2(a))。

[0007] 次いで、Mo電極層が形成された基板ごと、レーザー切削により所望のサイズに分割する(第1スクライブ工程:図2(b))。

[0008] 次に、削り屑等を除去するために水洗浄などで基板を清浄にした後、塩化ナトリウム等のナトリウム含有化合物の希釈溶液に浸漬する(Naディップ層付着工程:図2(c))。その後、金属Inターゲット及びCu-Ga合金ターゲットをそれぞれ用いたスパッタ成膜法により、In層とCu-Ga層との二層構造からなる積層成膜を行う(光吸収層のプリカーサ成膜工程:図2(d))。

[0009] 例えば、CIGS光吸収層を得るための従来の方法は、図2(e)に示すように、下層のIn層と上層のCu-Ga層とのプリカーサを積層した基板ごとアニール処理室内に收容し、100℃で10分間のプレヒートを行う。プレヒート後、アニール処理室内に挿入したガス導入管よりセレン化水素( $\text{H}_2\text{Se}$ )ガスを導入して、処理室内に流通させながら、室内を500～520℃の温度範囲に昇温する。このようなアニール処理により、In層とCu-Ga層との積層構造からなるプリカーサがCIGS単層に変換される。その際、Naディップ層は、光吸収層に拡散して消失する。熱処理終了後、反応ガスたるセレン化水素ガスをArガス等のパージガスと置換して冷却する(特開2003-282908号公報、参照)。

[0010] アニール処理室から取り出されたCIGS層成膜の基板は、図2(f)に示すような浸漬浴堆積法(chemical bath deposition)又はスパッタリング法により、CdS、ZnO、InS等のn型半導体材料を用いてバッファ層の成膜が行われる。

[0011] 更に、バッファ層が成膜された基板に対し、レーザー照射や金属針を用いて切削加工を行う(第2スクライブ工程:図2(g))。

- [0012] その後、ZnO-Al合金ターゲットを用いたスパッタリング法により、最外層としてZnOAl層からなる透明導電層を成膜する(図2(h))。
- [0013] 後に、透明導電層が成膜された基板に対し、再びレーザー照射や金属針を用いて切削加工を行う(第3スクライブ工程:図2(i))。
- [0014] 以上の積層構造からなる薄膜太陽電池は、切削加工によりその大きさが揃えられた単セルとして得られ、最終製品はこれら単セルを直列接続した平面集積構造とする。
- [0015] ところで、CIGSを光吸収層とする従来の薄膜太陽電池は、In層とCu-Ga層との積層構造からなるプリカーサをCIGS単層に変換する工程において、形成されるCIGS光吸収層の膜構造中で、膜成分のCu、In、Ga及びSeが局所的に偏在して不均一な分布をとるという問題があった。
- [0016] 特に、Cu-Ga層とIn層とをこの順で積層する場合、両層の界面で固層拡散に起因する合金化反応が生じやすく、Seを除いた他の3成分で合金化が進行したり、あるいは、In層がCu-Ga層上に凝集しやすく、所望のCIGS単層に変換するのが困難であった。また、アニール処理によるCIGSの結晶化時には、充填度が高くなるように膜構造が再構成されるが、この際に膜厚成長を伴う。この膜厚成長に際しては、各構成成分の固相拡散係数の相異により、得られるCIGS単層内の膜厚方向において各構成成分の分布に偏りが生じる。
- [0017] もちろん、例えばGa成分が電極層側に相対的に高密度で分布することは、エネルギーバンドの観点からは好ましく、各構成成分が偏在して分布することは一概に不具合が生じるというものでもない。しかし、一方で、Mo電極層と金属Gaとは、両者の界面での密着性が不良であることが知られている。Ga成分が電極層側に偏って分布すると、多くの場合、Ga成分が高密度側の界面に偏析する。Ga成分の偏析が生じると光吸収層と電極層との間の密着性が不良となり、この結果、得られる薄膜太陽電池は、内部剥離が生じやすいという構造上の問題を内在することになる。

特許文献1:特開2003-282908号公報、参照

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0018] 前述した特開2003-282908号公報によるアニール処理は、Ga成分の光吸収層

表面への偏在を招かぬように、In層上にCu-Ga層を積層している。しかしながら、アニール処理による膜成分の拡散とセレン化水素ガス導入によるセレン化とをほぼ同時に行うため、各構成成分の拡散係数の相異に基づく不均一状態が、セレン化の進行に影響を及ぼす。このため、特にGa及びSeの両成分において、不均一な状態が解消されないままとなる。

[0019] 本発明は、上述の問題点に鑑み、カルコパイライト系化合物の構成成分が、CIGS層内部に均一に分布する膜構造を備えたカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法を提供することを課題としている。

#### 課題を解決するための手段

[0020] 上記課題を解決するため、本発明のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法は、裏面電極層上に、電極層に隣接するIn金属層とCu-Ga合金層とをスパッタリング法により積層するプリカーサ形成工程と、プリカーサが形成された基板を気密空間に収容した状態で、室温～250℃の温度範囲とした気密空間内にセレン化水素ガスを導入する第1セレン化工程と、250℃～450℃の温度範囲に昇温した空間内にセレン化水素ガスを追加導入する第2セレン化工程と、第2セレン化工程までの導入セレン化水素ガスを気密空間内に残留させた状態で、気密空間内を450℃～650℃の温度範囲に昇温し、この温度範囲条件下で上記基板の熱処理を行う第3セレン化工程と、熱処理後の基板を冷却する冷却工程とからなる。

[0021] 本発明によれば、温度範囲を室温～250℃として基板のプレヒートを兼ねた第1セレン化工程後に、温度範囲250℃～450℃の第2セレン化工程において、Se成分を光吸収層に取り込むと共にGa成分を光吸収層内に拡散する。また、第2セレン化工程後の温度範囲450℃～650℃の第3セレン化工程において、CIGSを結晶化させて光吸収層の膜構造を再構成する。第3セレン化工程後に得られる光吸収層の膜構造は、CIGSからなるカルコパイライト系化合物の構成成分、特にGa及びSeの両元素が、均一に分布したものとなる。そして、優れた品質の光吸収層を備えた太陽電池は、構造的に安定したものであり、カルコパイライト型薄膜太陽電池に特徴的な変換効率性能の優位性を確実に達成することができる。

[0022] 本発明において、第2セレン化工程中に、セレン化水素ガスの供給を遮断して気密

空間内の真空排気を行う真空工程を介在させてもよい。

[0023] この真空工程により、気密空間内を一時的に高真空状態とし、真空工程後にあらためて活度の高いセレン化水素ガスをIn金属層とCu-Ga合金層のプリカーサに接触させる。これにより、光吸収層を構成するCIGSとして、Se成分が有効に取り込まれる。

[0024] なお、真空工程によるセレン化水素ガスの入れ替えは、所要のSe成分量に応じて複数回繰り返してもよい。

[0025] また、本発明においては、第1セレン化工程の直後から第2セレン化工程の直前までセレン化水素ガスを供給し、250℃～450℃への昇温後の第2セレン化工程中にセレン化水素ガスを連続的に供給してもよい。これにより、Se成分を含む基板周囲の環境が安定的に保たれ、光吸収層へのSe成分の取り込みが効率良く行われる。

[0026] この場合、第2セレン化工程で連続的に供給されるセレン化水素ガスの単位時間当たりの供給量が、第1セレン化工程直後から第2セレン化工程直前までに供給されるセレン化水素ガスの単位時間当たりの供給量より小流量に設定することが好ましい。第2セレン化工程では、第1セレン化工程より温度が高く設定されているため、セレンがより取り込まれやすくなる。従って、セレン化水素の供給量を減らすことによって、セレンが取り込まれすぎないように調整している。

[0027] また、上記気密空間内に回転可能に設けた筐体内に基板を直立又はほぼ直立した縦置状態で収容して、上記第1、第2、第3のセレン化工程及び上記冷却工程のうち少なくとも1つの工程中に筐体を回転させることにより、筐体内に縦置きされる基板の収容位置にかかわらず、カルコパイライト系化合物の構成成分の均一な分布が確実に得られる。また、上記筐体に複数枚の基板を収容することにより、単位回転操作当たりのアニール処理される基板の処理効率が向上する。

[0028] 即ち、複数枚の基板の収容位置が相異していても、セレン化水素ガスに曝される基板の接触量が均一となる。したがって、筐体内に収容される全ての基板の全面において、優れた膜構造品質の光吸収層を得ることができる。

### 発明の効果

[0029] 本発明のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法は、比較的低温

の第1セレン化工程において、前記気密空間内がプレヒートされ、セレン化水素ガスの導入により気密空間内の雰囲気安定化する。比較的高温の第2セレン化工程においては、Se成分が光吸収層に取り込まれると共にGa成分が光吸収層内に拡散し、更に高温の第3セレン化工程において、CIGSの結晶化により膜構造が再構成される。そのため、得られる光吸収層の膜構造は、CIGSからなるカルコパイライト系化合物の構成成分、特にGa及びSeの両元素が、均一に分布したものとなる。

従って、本発明により製造される光吸収層を備えた太陽電池は、カルコパイライト型薄膜太陽電池に特徴的な光電変換効率性能の優位性を確実に得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0030] [図1]一般的な薄膜太陽電池の層構造を示す概略図。

[図2]図1に示す薄膜太陽電池の製造工程図。

[図3]In金属層とCu-Ga合金層とからなる積層プリカーサを成膜するインライン式スパッタ成膜装置の概略図。

[図4]CIGS光吸収層を形成する熱処理室の概略図。

[図5]実施例1に用いる温度プロファイル図。

[図6]実施例2に用いる温度プロファイル図。

### 発明を実施するための最良の形態

[0031] 本発明におけるカルコパイライト型薄膜太陽電池は、前述の図1に示すものと同様に、SLGガラス等の基板1上に、Mo電極層2、Naディップ層3、CIGS光吸収層4、バッファ層5及び透明電極層6が順次積層された多層積層構造7からなる。そのうち、Naディップ層3は省略することができる。場合によっては、バッファ層5も省略することが可能である。また、不純物を多く含有する基板1を用いる場合、基板1から電極層2への不純物の拡散を防止するために、基板1と電極層2の間にバリア層を介在させていてもよい。バリア層は、 $\text{SiO}_2$ 、TiN、SiN等から構成される。上記薄膜太陽電池は、その層構造に応じて、図2に示す製造工程に従って製造される。例えば、Naディップ層3が積層されていない層構造の場合は、図2(c)に示すNaディップ層付着工程が省略される。

[0032] 本発明による光吸収層のプリカーサを製造するための成膜装置を図3に示す。



- [0033] 図3は、図2(d)に示すプリカーサの成膜工程に対応するもので、仕入室31と第1スパッタ成膜室32と第2スパッタ成膜室33と取出室34とを、それぞれ仕切弁35、36、37を介して連通させたインライン式スパッタ装置38の概略図である。スパッタ装置38の各室31、32、33、34には、それぞれ図外の真空排気機構が接続している。
- [0034] 仕入室31の内部には、バッチ単位の複数枚の基板1aを収納できる基板支持台(図示せず)が搭載される。仕入室31に収納される基板1aは、既にMo電極層の成膜が行われたものである。バッチ単位の基板1aのうち、成膜される基板1bが、基板搬送トレイなどの基板ホルダ(図示せず)に保持された状態で、1枚ごとに仕切弁35を介して第1成膜室32に搬送される。
- [0035] 第1成膜室32では、両側の仕切弁35、36を閉弁状態とし、Arガス等を用いて所定圧力条件下に、Inターゲットによるスパッタ成膜法により、基板1b上のMo電極層表面に金属In層の成膜が行われる。同様にして、次の第2成膜室33において、Cu-Ga合金ターゲットによるスパッタ成膜法により、基板1b上のIn層表面にCu-Ga層の成膜が行われ、プリカーサの成膜工程が終了する。成膜後の基板1cは、仕切弁37を介して取出室34に搬送される。取出室34内には、仕入室31のものと同様の基板支持台が搭載されており、バッチ単位相当分の複数枚の基板1cが支持台に収納される。
- [0036] 図4は、本発明によるプリカーサのセレン化を行うための熱処理室40の概略図であり、図2(e)に示す光吸収層用プリカーサのセレン化工程に対応する。熱処理室40は、その両側に配置されたヒータ41により加熱される。一方、搬送ロボットを用いてバッチ単位の基板1cを石英ボート(筐体)42に収容した後、複数の基板1cが縦置状態で底面上に収納された石英ボート42を熱処理室40の下方から挿入して、石英ボート42が熱処理室40内部に設置される。また、ボート42上の基板1cを直立状態に保つための石英製サセプタ43が設けられている。このサセプタ43を付設した石英ボート42には、外部の駆動機構に連結する回転駆動軸44が接続部45を介して接続され、回転軸44の駆動により、基板1cを縦置状態に保持したままボート42を回転することができる。

更に、基板1cを搭載した石英ボート42は、石英製プロセスチューブ46により圍繞さ

れている。プロセスチューブ46により囲繞される密閉空間は、図外の真空排気機構により圧力条件が可変であり、この密閉空間内部にセレン化水素ガスを導入するガス導入管47が貫入されている。ガス導入管47の周壁には多数のノズル孔48が穿設され、ノズル孔48からセレン化水素ガスがプロセスチューブ46に流入する。また、プロセスチューブ46内でセレン化水素ガスの均一な流通が得られるように、ノズル孔48の径は1～2mmの範囲にある。

### 実施例

[0037] 以下、図4と共に図5及び図6を参照して、本発明の薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法を具体的に説明する。

#### [0038] 実施例1

光吸収層4(図1参照)の作製に際して、インライン式スパッタ成膜装置38(図3参照)を用いてIn金属層及びCu-Ga合金層を積層した所定枚数分のガラス基板1cを、図4に示す熱処理室40内に収容する。次いで、図5に示す温度プロファイルに従ってセレン化処理を行う。

[0039] 即ち、加熱ヒータ41によりプロセスチューブ46の内部温度を室温～250℃、より好ましくは30～150℃の温度範囲に昇温する。この範囲で所定の温度に保持した状態で、真空排気機構の作動によりプロセスチューブ46内を50～95kPaの減圧状態に保ちながら、ガス導入管47のノズル孔48より所定流量のセレン化水素( $\text{H}_2\text{Se}$ )ガスを $t_1$ 時間にわたって導入する。この第1セレン化工程は、熱処理室40内の $\text{H}_2\text{Se}$ ガス雰囲気の安定化、及び室温より高い温度に昇温する場合の熱処理室40のプレヒートのために設けられる。時間 $t_1$ としては、例えば10分間程度が好ましい。

[0040] また、第1セレン化工程において、回転駆動軸44を1～2rpmで等速回転させることにより、同時に回転する基板1cの周囲環境、即ち、プレヒート温度条件下での $\text{H}_2\text{Se}$ ガス雰囲気が更に安定化する。基板1cの回転は、第1セレン化工程だけでなく、後述する第2、第3セレン化工程及び冷却工程でも行うことにより、基板1cのアニール処理が更に効果的となる。

[0041] 次に、第1セレン化工程の終了後に、加熱ヒータ41によりプロセスチューブ46の内部温度Aを250～450℃、より好ましくは300～450℃の温度範囲に昇温する。内部

温度Aを上記範囲で所定の温度に保持した状態で、プロセスチューブ46内を50～95kPaの減圧状態に保ちながら、ノズル孔48より $H_2Se$ ガスを例えば10～120分間導入する。この第2セレン化工程は、基板1c上に形成されたIn層とCu-Ga層との積層構造からなる光吸収層用プリカーサ内で、In、Cu及びGaの各成分を拡散させつつSe成分を取り込むために設けられる。

- [0042] 第2セレン化工程の途中では、 $H_2Se$ ガスの供給を停止し、プロセスチューブ46内を高真空状態に保持する真空工程を時間 $t_2$  (=1min)ほど介在させて、一旦 $H_2Se$ ガスを排出する。その後、ノズル孔48より所定量の新鮮な $H_2Se$ ガスを時間 $t_3$ にわたって再度流入させる。時間 $t_3$ 直前の時間 $t_2$ の真空工程においてプロセスチューブ46内を高真空状態とすることで、第2セレン化工程で取り込まれるSe成分の $H_2Se$ ガスの活性が高くなる。また、第1セレン化工程に由来する残留ガスの影響を考慮しなくとも、所定量の $H_2Se$ ガスの導入により、第2セレン化工程でのSe成分取り込みを正確に制御できる。また、第2セレン化工程において導入される $H_2Se$ ガス量が比較的大量であるときは、その流量制御を正確に行うために、複数回に分割して導入する手法を採用してもよい。その場合は、分割して導入するたびに、その直前にプロセスチューブ46内を上記した高真空状態とする必要がある。この結果、 $H_2Se$ ガスの流量制御が更に正確に行われることになる。

本実施例では、真空引き時間 $t_2$ を1minとしたが、高温で真空状態に保持することにより、処理中のプリカーサからIn等の成分が蒸発してしまうため、高性能な真空装置を用いて時間 $t_2$ を短縮してもよい。

- [0043] 次に、第2セレン化工程の終了後に、プロセスチューブ46内に残留する $H_2Se$ ガスを排出することなく、プロセスチューブ46内を50～95kPaの減圧状態に保ちながら、加熱ヒータ41によりプロセスチューブ46の内部温度Bを450～650℃、より好ましくは500～650℃の温度範囲に昇温する。次いで、内部温度Bを上記範囲で所定の温度に10～120分間にわたって保持する。この第3セレン化工程は、これまでに行ったIn、Cu及びGaの各成分の拡散とSe成分の取り込みによって均一化が進行した光吸収層用プリカーサを再結晶化させ、内部膜構造の再構成を安定的に得るために設けられる。

[0044] その後、プロセスチューブ46内の温度を徐々に低下させ、室温まで冷却した後に、光吸収層が形成された基板1cを取り出す。この間、残留 $\text{H}_2\text{Se}$ ガスが冷却中の基板1cに作用して、その表面に不要なSe析出を生じることがある。これを防止するため、冷却工程中の時間 $t_4$ において、プロセスチューブ46内を真空排気して高真空状態としてもよい。また、回転駆動軸44の等速回転による石英ボート42の回転は、基板1cの取り出し直前まで行うことが望ましい。

[0045] 実施例2

実施例1と同様にして、In金属層及びCu-Ga合金層を積層したガラス基板1cを熱処理室40内に収容する。次いで、図6に示す温度プロファイルに従ってセレン化処理を行う。本実施例で図5に示す温度プロファイルと異なるのは、第1セレン化工程の直後から比較的小流量の $\text{H}_2\text{Se}$ ガスを供給し、この小流量の $\text{H}_2\text{Se}$ ガスの供給を250℃～450℃に昇温した後の第2セレン化工程において間断なく連続させたことである。このように、第1セレン化工程直後からの昇温時間を含む第2セレン化工程は、時間 $t_5$ として図6に示される。

[0046] Se取り込み時間が拡張された第2セレン化工程において連続的に供給される $\text{H}_2\text{Se}$ ガスの単位時間当たりの流量は、実施例1の第2セレン化工程より少流量に設定される。この第2セレン化工程では、Se成分を含む基板1c周囲の環境を安定的に保つことにより、光吸収層へのSe成分の取り込みが比較的容易となり、Se成分の取り込み効率が向上する。ここで、CIGSの生成は、第2セレン化工程中の $\text{H}_2\text{Se}$ ガスの総供給量及びその分圧に依存する。そのため、特に $\text{H}_2\text{Se}$ ガスの総供給量を所定の設定量と合致させる必要がある。

[0047] なお、実施例2においても、冷却工程中に真空工程を時間 $t_4$ ほど介在させてもよいこと、また、回転駆動軸44の等速回転による石英ボート42の回転を基板1cの取り出し直前まで行うのが望ましいことは、実施例1と同様である。

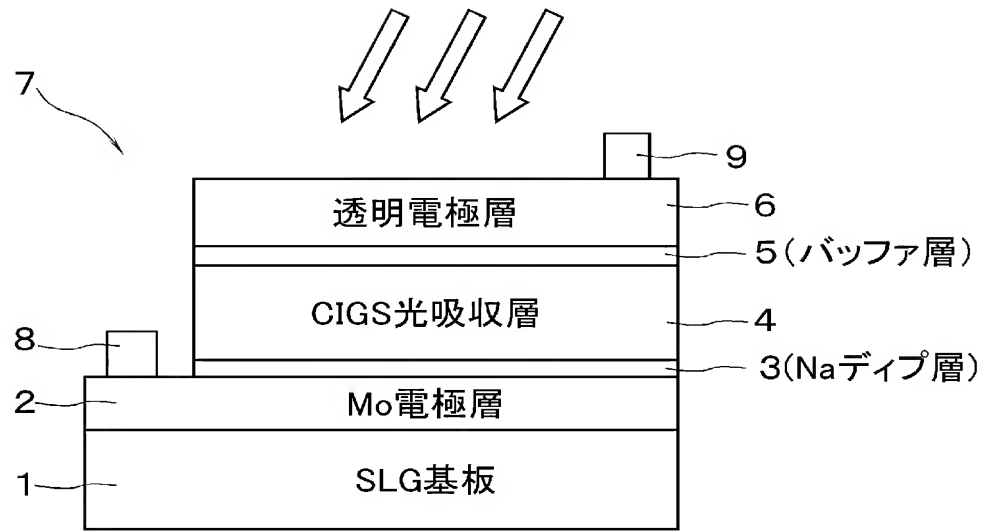
産業上の利用可能性

[0048] 本発明は、カルコパイライト系化合物(CIGS)からなる薄膜太陽電池用光吸収層の製造に適用され、CIGSを光吸収層とする薄膜太陽電池の単セルを直列接続することにより、光電変換効率の高い太陽電池として利用可能である。

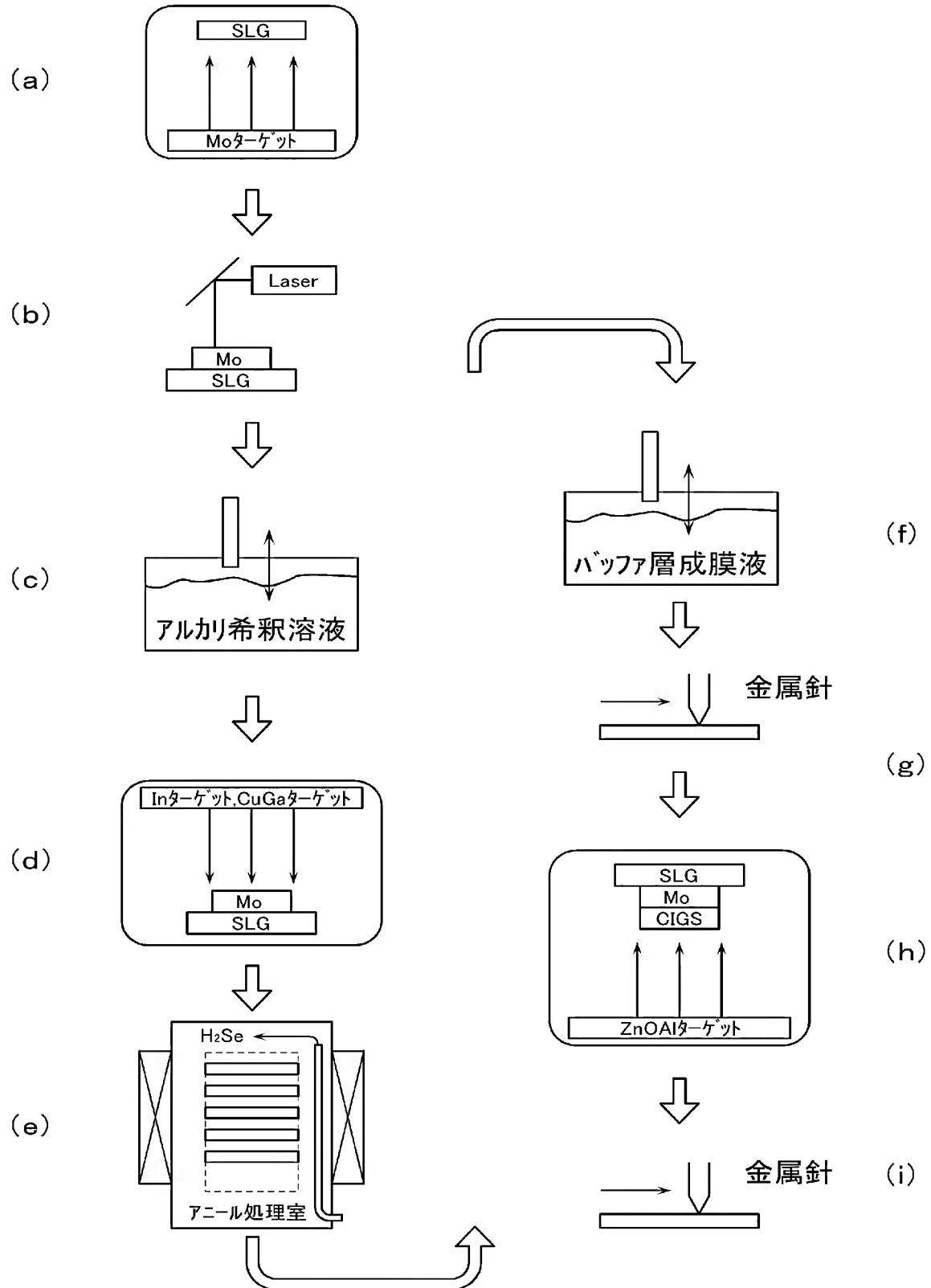
### 請求の範囲

- [1] 裏面電極層上に、該電極層に隣接するIn金属層とCu-Ga合金層とをスパッタリング法により積層するプリカーサ形成工程と、該プリカーサが形成された基板を気密空間に収容した状態で、室温～250℃の温度範囲とした該空間内にセレン化水素ガスを導入する第1セレン化工程と、250℃～450℃の温度範囲に昇温した前記空間内にセレン化水素ガスを追加導入する第2セレン化工程と、該第2セレン化工程までの導入セレン化水素ガスを前記空間内に残留させた状態で、前記空間内を450℃～650℃の温度範囲に昇温し、該温度範囲条件下で前記基板の熱処理を行う第3セレン化工程と、該熱処理後の基板を冷却する冷却工程とからなることを特徴とするカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。
- [2] 前記第2セレン化工程中に、セレン化水素ガスの供給を遮断して前記気密空間内の真空排気を行う真空工程を介在させることを特徴とする請求項1記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。
- [3] 前記第1セレン化工程の直後から第2セレン化工程にわたってセレン化水素ガスを連続的に供給することを特徴とする請求項1記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。
- [4] 前記気密空間内に回転可能に設けた筐体内に前記基板が略直立した縦置状態で収容され、前記第1、第2、第3のセレン化工程及び前記冷却工程のうちの少なくとも1つの工程中に、上記筐体を回転させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のカルコパイライト型薄膜太陽電池用光吸収層の製造方法。

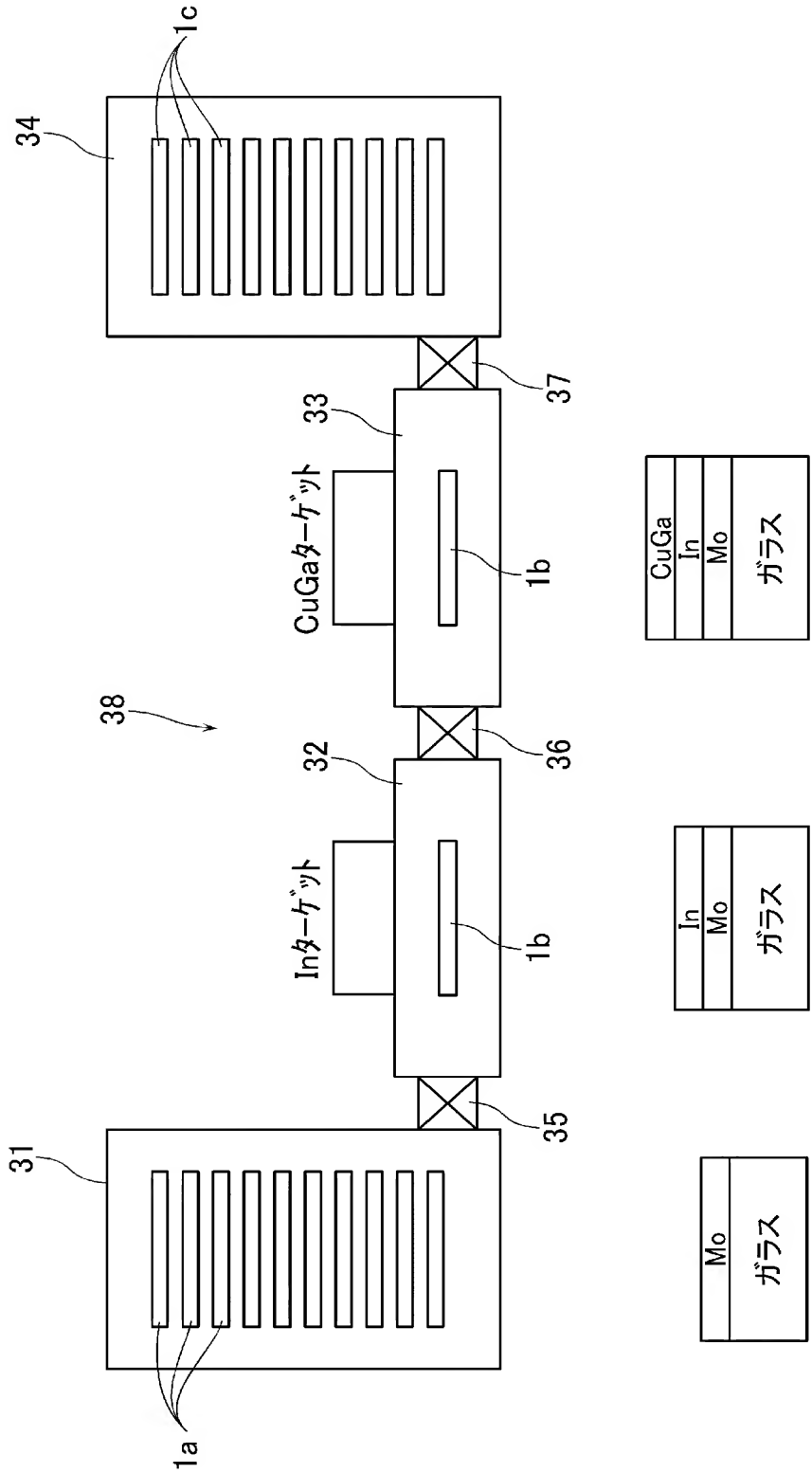
[図1]



[図2]

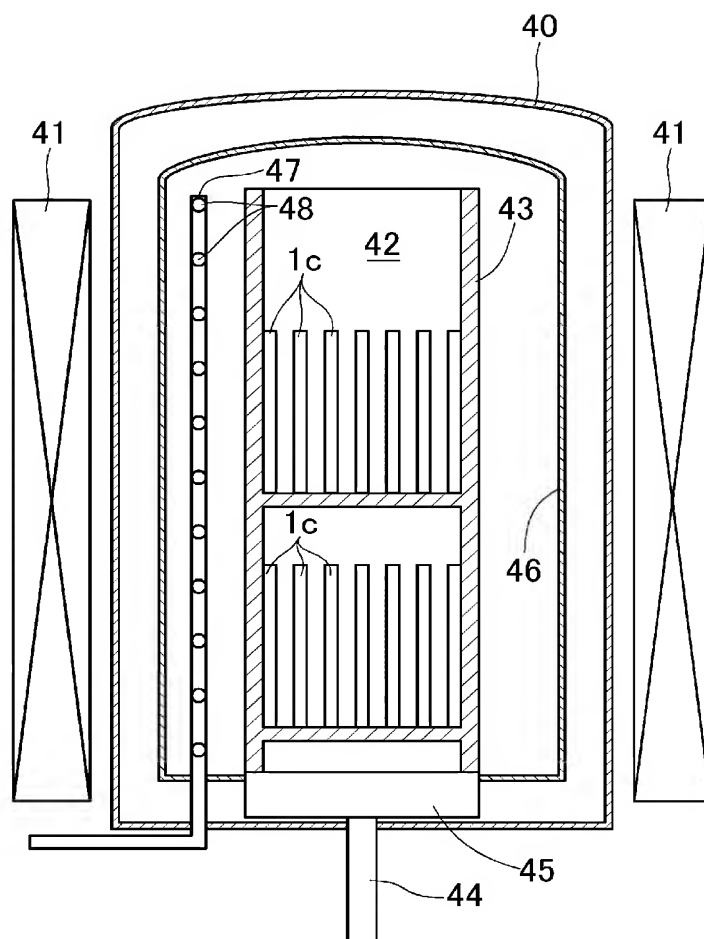


[図3]

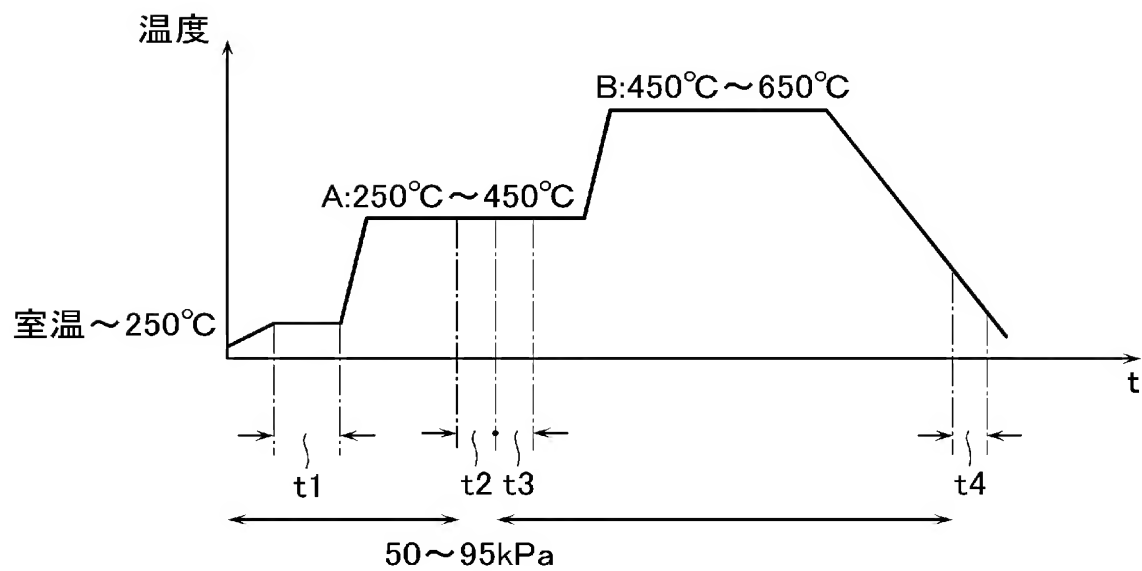




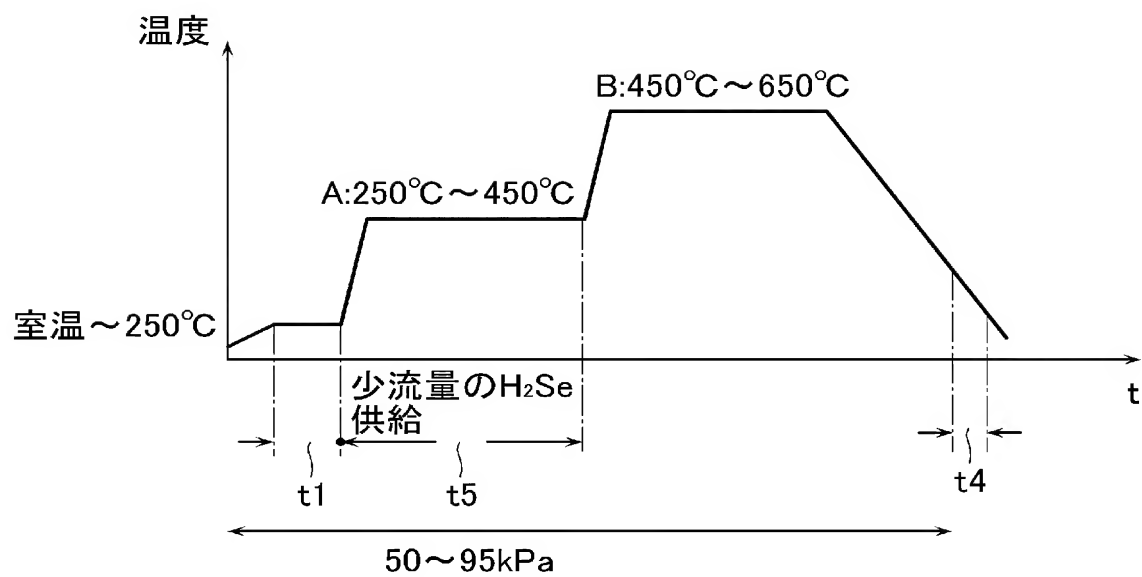
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/04, 21/363

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/04, 21/363

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2005 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2005 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2005 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 9-506475 A (MIDWEST RESEARCH INSTITUTE),<br>24 June, 1997 (24.06.97),<br>Full text; all drawings<br>& WO 94/24696 A1 & WO 96/6454 A1<br>& WO 96/25768 A1 & EP 694209 B1<br>& US 5356839 A & US 5436204 A<br>& US 5441897 A & AU 1844695 A<br>& AU 3274795 A & JP 8-510359 A<br>& JP 10-513606 A | 1-4                   |
| A         | WO 2003/5456 A1 (Honda Motor Co., Ltd.),<br>16 January, 2003 (16.01.03),<br>Full text; all drawings<br>& EP 1424735 A1 & US 2005/006221 A1   | 1-4                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 July, 2005 (13.07.05)

Date of mailing of the international search report  
02 August, 2005 (02.08.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006944

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A         | JP 2004-47917 A (Honda Motor Co., Ltd.),<br>12 February, 2004 (12.02.04),<br>Full text; all drawings<br>& WO 2004/8547 A1          | 1-4                   |
| A         | JP 2004-111664 A (Shinto Fine Kabushiki<br>Kaisha),<br>08 April, 2004 (08.04.04),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)     | 1-4                   |
| A         | JP 2000-174306 A (Asahi Chemical Industry<br>Co., Ltd.),<br>23 June, 2000 (23.06.00),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | JP 11-4009 A (Yamaha Corp.),<br>06 January, 1999 (06.01.99),<br>Full text; all drawings<br>(Family: none)                          | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/04, 21/363

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L31/04, 21/363

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2005年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2005年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2005年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示   | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A               | JP 9-506475 A(ミッドウエスト リサーチ インスティテュー<br>ト)1997. 06. 24, 全文, 全図<br>& WO 94/24696 A1 & WO 96/6454 A1 & WO 96/25768 A1<br>& EP 694209 B1 & US 5356839 A & US 5436204 A & US 5441897 A<br>& AU 1844695 A & AU 3274795 A & JP 8-510359 A & JP 10-513606 A | 1-4              |
| A               | WO 2003/5456 A1(本田技研工業株式会社)2003. 01. 16, 全文, 全図<br>& EP 1424735 A1 & US 2005/006221 A1  | 1-4              |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 07. 2005

国際調査報告の発送日

02. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

道祖土 新吾

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2 K

9814

引用文献の  
カテゴリー＊

引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示

関連する  
請求の範囲の番号

A

JP 2004-47917 A(本田技研工業株式会社)2004. 02. 12, 全文, 全図.  
& WO 2004/8547 A1

1-4

A

JP 2004-111664 A(シントーフアイン株式会社)2004. 04. 08  
全文, 全図 (ファミリーなし)

1-4

A

JP 2000-174306 A(旭化成工業株式会社)2000.06.23  
全文, 全図 (ファミリーなし)

1-4

A

JP 11-4009 A(ヤマハ株式会社)1999.01.06  
全文,全図(ファミリーなし)

1-4